7.45
33D6

DORIANA

Supplemento agli

ANNALI DEL MUSEO CIVICO DI STORIA NATURALE "G. DORIA,,

GENOVA

Vol. IV - N. 154 20 - XI - 1964



RES LIGUSTICAE

CXXXX

ANNA MARIA PENCO ed EDOARDO SANERO

Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Genova
Direttore: Prof. E. Sanero

NUOVE RICERCHE SULLA TINZENITE DI CASSAGNA (LIGURIA) E SUE ANALOGIE CON L'AXINITE

Il minerale tinzenite veniva trovato per la prima volta nella valle dell'Err (Svizzera) e studiato dal punto di vista chimico da JAKOB (1923, 1926, 1933). Veniva successivamente segnalato da PELLOUX (1919, 1934) a Cassagna e identificato chimicamente con quello svizzero da uno di noi (SANERO 1936).

Sulla esistenza della tinzenite come specie minerale venivano però sollevati dei dubbi (FOSHAG 1925) e si auspicava una attenta revisione della costituzione chimica, allora non possibile a causa dello scarso materiale a disposizione.

La tinzenite venne in seguito fatta oggetto di uno studio cristallografico da PARKER (1948) e di uno ottico da WALDMANN (1948); questi studi permisero di attribuire alla tinzenite una simmetria triclina con qualche somiglianza con la axinite.

MILTON, HILDEBRAND e SHERWOOD (1953) con un completo studio chimico identificavano la tinzenite con una axinite manganesifera e mettevano in evidenza come gli autori che precedentemente avevano studiato chimicamente la tinzenite avesse o trascurato la determinazione del boro, ottenendo di conseguenza dei risultati poco attendibili anche perchè il manganese presente in forte tenore, era stato considerato allo stato trivalente.

Avendo ripreso in esame i giacimenti manganesiferi di Cassagna e le zone vicine pure esse manganesifere, abbiamo potuto trovare della tinzenite discretamente cristallizzata (*) e, in alcune località, della axinite. Presentando i due minerali strette analogie genetiche abbiamo creduto opportuno riprendere in esame tutto il materiale a nostra disposizione per giungere ad una esatta definizione della tinzenite e stabilire quali rapporti essa abbia con l'axinite. A questo proposito è stata studiata da uno di noi (PENCO 1964) una axinite di monte Pu, mentre in questa nota riferiamo sui risultati ottenuti nello studio chimico e cristallografico della tinzenite e sulle relazioni esistenti con l'axinite.

I cristalli di tinzenite si possono trovare, come già riferito da PELLOUX (1934), in paragenesi con quarzo e miscele di ossidi di manganese (essenzialmente braunite e pirolusite) che costituiscono il minerale industrialmente coltivato. La tinzenite si trova associata a detti minerali, in forma di vene il cui spessore può essere anche di qualche centimetro.

In tali vene la tinzenite si trova di solito compatta od in aggregati lamellari fittamente addossati da cui difficilmente si riesce ad isolare qualche lamella per lo studio goniometrico. Secondo PELLOUX (1934) in qualche esemplare le estremità libere delle lamelle presentano sottilissime faccette terminali, per lo più ricoperte da minerale micaceo da lui identificato come parsettensite, per cui l'autore conclude: « Non mi è ancora stato possibile eseguire su di esse delle misure goniometriche, sia perchè le facce sono rese brune ed opache dall'alterazione subita superficialmente dal minerale, alterazione simile a quella che di solito si vede nella rodonite, sia per l'imperfezione dei cristalli ».

Il nostro studio goniometrico è stato invece possibile perchè nel corso di ricerche sul terreno si sono individuate, nelle masse di diaspro associate alle mineralizzazioni manganesifere, delle vene di tinzenite compatta presentanti delle superfici beanti entro cui è stato possibile isolare qualche piccolo cristallo lamellare ben formato.

La tinzenite di Cassagna si presenta con due distinte colorazioni; una più comune e diffusa di colore giallo-aranciato, l'altra di colore rosa salmone piuttosto rara. È appunto la tinzenite giallo aranciato quella in cui si notarono le migliori cristallizzazioni dalle quali si sono potuti

---

(*) Ci è gradito esprimere i nostri ringraziamenti al Sig. Tiragallo per averci accompagnati nelle escursioni ed anche per aver messo a nostra disposizione alcuni campioni della sua collezione.

isolare i pochi cristalli terminati utilizzati nello studio cristallografico ed ottico.

Studio Cristallografico. — I cristalli di tinzenite sono sempre fittamente addossati gli uni sugli altri e la loro separazione è resa estremamente difficoltosa per la fragilità delle esili estremità dei cristalli. Si sono tuttavia isolate delle esilissime lamelle di dimensioni inferiori al

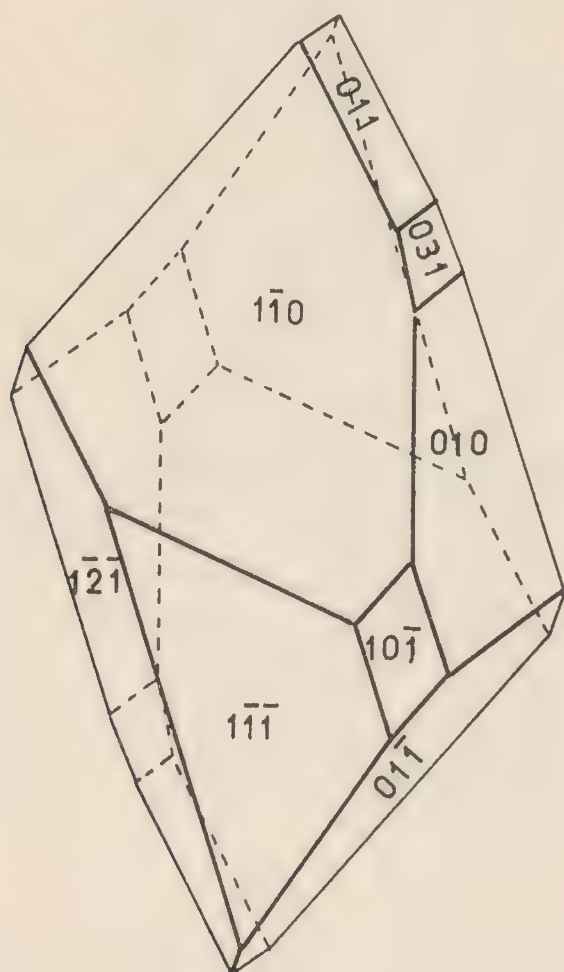


Fig. 1

millimetro ben trasparenti e terminate da faccettine sufficientemente brillanti e riflettenti. Il colore delle lamelle isolate schiarisce notevolmente passando dal giallo a quasi incoloro.

L'abito dei cristalli è idealmente rappresentato nel disegno della Fig. 1.

Come già detto prima, il nostro studio è indirizzato a mettere in evidenza le eventuali analogie cristallografiche fra tinzenite ed axinite. Abbiamo quindi scelto l'orientazione già utilizzata nello studio della axinite, orientazione già ampiamente discussa da Peacock (1937) per quest'ultimo minerale.

A tale scopo è stato eseguito, nel corso dello studio goniometrico, uno studio röntgenografico mediante spettri di Polanyi, che ha permesso di individuare con maggior sicurezza l'esatta orientazione dei cristalli e dal quale sono stati dedotti i tre lati a_0, b_0, c_0 della cella elementare della tinzenite che risultarono:

$$a_0 = 7{,}095 \qquad b_0 = 9{,}129 \qquad c_0 = 8{,}874$$

Le misure goniometriche dei cristalli di tinzenite si sono rivelate infatti in buon accordo con quelle della axinite confermando così le analogie morfologiche che già ad un primo esame si potevano riscontrare tra i cristalli triclini di tinzenite e quelli di axinite.

Le coordinate polari misurate al goniometro a due cerchi relative alle forme riscontrate nei cristalli di tinzenite vengono riportate in Tab. 1.

TABELLA 1

Indici	Valori calcolati		Valori misurati		Limiti delle misure		N
	φ	ρ	φ	ρ	φ	ρ	
010	—	—	0°00′	90°00′	— —	— —	–
$1\bar{1}0$	135°42′	90°00′	135°05′	90°03′	134°50′ — 135°20′	89°57′ — 90°06′	6
011	8°21′	45°01′	8°10′	44°58′	8°01′ — 8°20′	44°50′ — 45°06′	4
$0\bar{1}1$	171°48′	45°32′	172°00′	45°30′	171°45′ — 172°10′	45°25′ — 45°36′	6
031	2°47′	71°31′	2°50′	71°38′	2°42′ — 2°58′	71°30′ — 71°46′	2
$\bar{1}01$	−75°50′	49°02′	−75°50′	49°00′	−75°44′ — -75°56′	48°57′ — 49°03′	4
$\bar{1}11$	−40°58′	59°31′	−40°50′	59°30′	−40°40′ — -40°57′	59°25′ — 59°39′	6
$\bar{1}21$	−26°02′	68°30′	−26°20′	68°20′	−26°08′ — -26°30′	68°09′ — 68°28′	6

Nei cristalli di tinzenite le forme più sviluppate, sempre presenti e ben riflettenti sono: $\{\bar{1}21\}$, $\{\bar{1}10\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{0\bar{1}1\}$. Esse determinano l'abito appiattito e lamellare dei cristalli. La {010} pur essendo ancora sempre presente è sovente poco riflettente ed irregolare per cui le misure goniometriche venivano rese difficili e in qualche caso impossibili. La $\{\bar{1}01\}$ e la {011} pure quasi sempre presenti, anche se di dimensioni ridotte, consentirono delle buone misure. La {031} è invece piuttosto rara.

Le costanti calcolate in base ai valori misurati al goniometro di tutte le forme della tinzenite sono le seguenti:

$a : b : c = 0{,}7809 : 1 : 0{,}9732 \quad \alpha = 91°21' \quad \beta = 98°16' \quad \gamma = 76°44'$

$p'_0 = 1{,}29240 \quad q'_0 = 0{,}99908 \quad \lambda = 90°12' \quad \mu = 82°10' \quad \nu = 103°00'$

STUDIO OTTICO. — L'orientazione dell'indicatrice ottica dei cristalli di tinzenite è quella indicata in Fig. 2.

Come si vede da detta figura, il piano degli assi ottici e la bisettrice acuta emergono perfettamente normali dalla $(\bar{1}11)$. I cristalli sono otticamente negativi.

Per la determinazione dell'orientazione ottica dei cristalli di tinzenite, sono state eseguite osservazioni conoscopiche al T.U., integrate da misure angolari fra la t accia del piano degli assi ottici e lo spigolo [101].

La determinazione degli indici di rifrazione è stata fatta con il metodo della linea di BECKE. I valori di γ e di β erano facilmente otte-

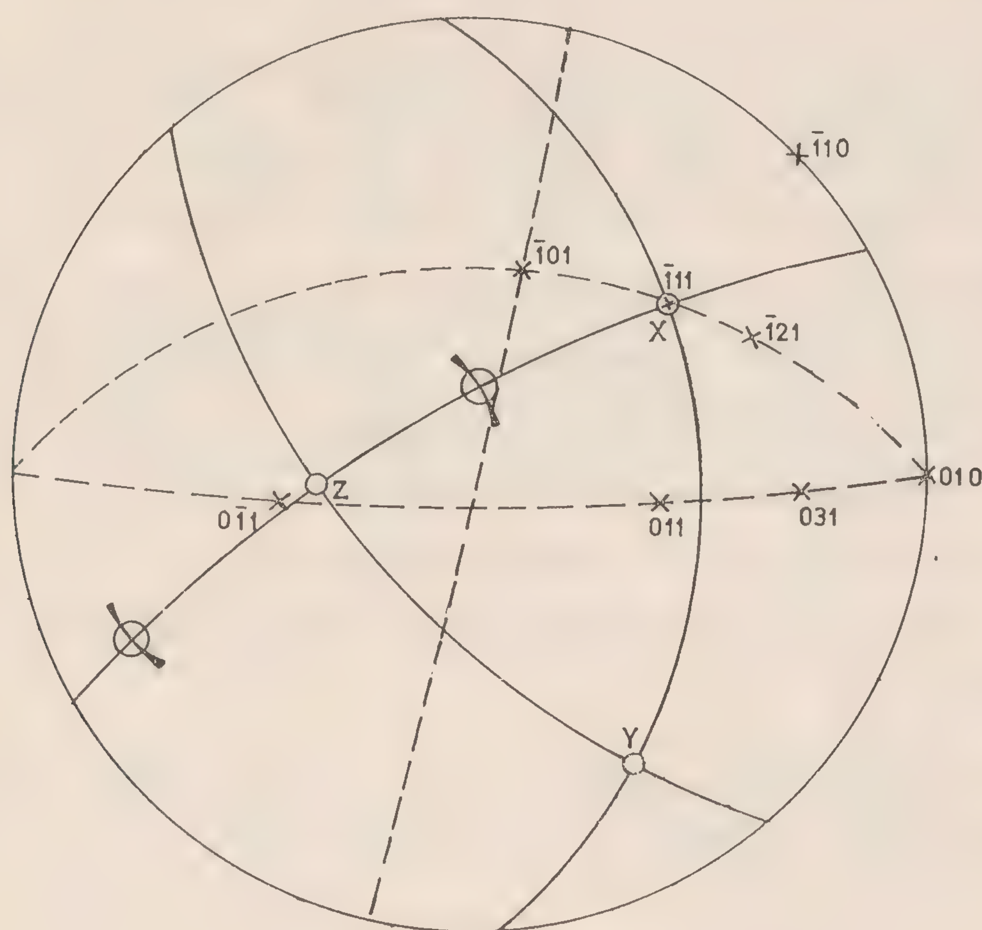


Fig. 2

nibili dato che i cristalli di tinzenite presentano già ben chiaramente individuabile la sezione $\gamma\,\beta$ che, come si è visto, è rappresentata dalla forma $\{\overline{1}11\}$, forma che nei cristalli di tinzenite è particolarmente ben sviluppata. Più difficile è stato ottenere invece il valore di α che si è determinato su lamine tagliate artificialmente normali alla bisettrice ottusa.

Il liquido usato per la determinazione degli indici di rifrazione si è ottenuto con miscele di ioduro di metilene e monobromonaftalina il cui indice di rifrazione veniva determinato con il metodo della deviazione minima in prisma cavo usando la luce del sodio (589 mμ).

I valori determinati sono:

$$\alpha = 1{,}690$$
$$\beta = 1{,}698$$
$$\gamma = 1{,}706$$

da cui si è calcolato

$$2\,V_x = 89^o34'$$

Il nostro minerale non consentiva una esatta determinazione dell'angolo degli assi ottici; tuttavia, osservazioni conoscopiche ci hanno permesso di constatare che il valore dell'angolo è molto prossimo a 90°.

La tinzenite presenta un leggero pleocroismo dal giallo al giallo arancio solo osservabile negli aggregati lamellari di un certo spessore. Le lamelle sottili sono praticamente incolori.

STUDIO CHIMICO. — L'analisi chimica è stata eseguita con i metodi chimici tradizionali per l'analisi dei silicati non decomponibili dagli acidi (HILLEBRAND e LUNDELL 1929; TREADWELL 1924), avendo cura però di eliminare precedentemente il boro che, essendo presente nella tinzenite in notevole quantità, avrebbe potuto falsare le altre determinazioni. Il manganese è stato determinato gravimetricamente dopo averlo separato dall'alluminio con il metodo dell'acetato. La determinazione gravimetrica del boro è stata eseguita con il metodo di ROSENBLADT-GOOCH. Gli alcali sono stati determinati spettrofotometricamente (GILLILAND 1951).

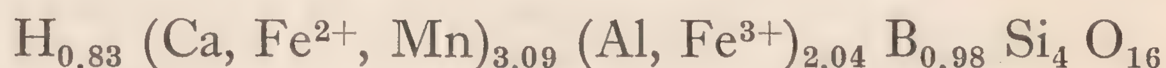
I risultati dell'analisi chimica ed i conseguenti rapporti atomici calcolati in base di (O—OH) = 16 vengono riportati in Tab. 2.

TABELLA 2

B_2O_3	5,82	B	0,98	
SiO_2	41,17	Si	4,00	
TiO_2	tr.	Ti	—	
Al_2O_3	16,99	Al	1,95	2,04 (Al + Fe''')
Fe_2O_3	1,21	Fe'''	0,09	
FeO	tr.	Fe''	—	
MnO	20,65	Mn	1,70	3,09 (Mn + Mg + Ca + Na + K)
MgO	0,14	Mg	0,02	
CaO	12,17	Ca	1,26	
Na_2O	0,53	Na	0,09	
K_2O	0,18	K	0,02	
H_2O +	1,28	H	0,83	
H_2O —	ass.	O	16,00	
	100,14			

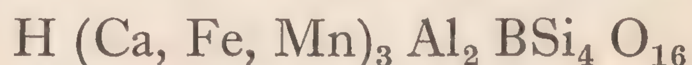
p. sp. = 3,355.

La formula chimica che se ne deduce è la seguente:



$$H_{0,83}\,(Ca,\,Fe^{2+},\,Mn)_{3,09}\,(Al,\,Fe^{3+})_{2,04}\,B_{0,98}\,Si_4\,O_{16}$$

in buon accordo con la formula proposta da MILTON ed altri (1953):



$$H\,(Ca,\,Fe,\,Mn)_3\,Al_2\,BSi_4\,O_{16}$$

RELAZIONI CRISTALLOGRAFICHE, OTTICHE E CHIMICHE FRA TINZENITE ED AXINITE

Prima di porre a confronto la axinite e la tinzenite è opportuno ricordare che i due minerali pur essendo entrambi poco comuni, la possibilità di trovare cristalli ben formati è nettamente a vantaggio della axinite. La tinzenite infatti è un minerale che piuttosto raramente si presenta ben cristallizzato.

I primi studi cristallografici concernenti la axinite risalgono già al 1825 (NEUMANN 1825), mentre bisogna giungere a circa un secolo dopo per trovare le prime segnalazioni della tinzenite (JAKOB 1923; PELLOUX 1934).

Gli studi cristallografici concernenti la tinzenite sono di conseguenza piuttosto scarsi e a volte non attribuiscono alla tinzenite la sua vera simmetria. JAKOB infatti la definisce monoclina, mentre PELLOUX,

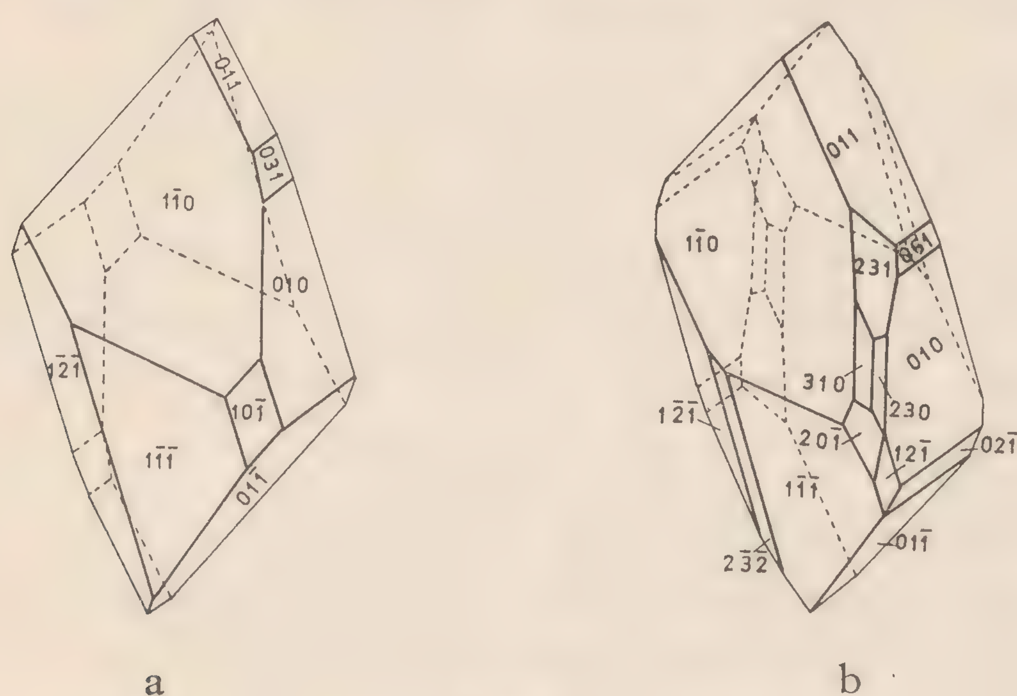


Fig. 3

pur dicendo di adottare per i riferimenti morfologici la orientazione di JAKOB, non ne esegue lo studio cristallografico per mancanza di cristalli ben formati. È soltanto con PARKER (1948) che compare il primo studio cristallografico attribuente alla tinzenite la sua vera simmetria mentre a WALDMANN (1948) si deve il primo studio ottico del minerale.

Abbiamo perciò creduto opportuno, date le analogie morfologiche esistenti fra tinzenite ed axinite, adottare la stessa orientazione già scelta per la axinite, trascurando quella adottata da PARKER per la tinzenite che viene dallo stesso autore discussa e messa a confronto con quella della axinite adottata da PEACOCK (1937).

La matrice di trasformazione che permette di passare per un confronto dalle forme riscontrate da PARKER nella tinzenite raccolta a

Furtschella, Parsettens (Val d'Err) a quelle da noi riscontrate nella tinzenite di Cassagna è la seguente:

$$0\bar{1}\bar{1}/100/1\bar{1}0$$

In Fig. 3 vengono riportati per confronto i due disegni dei cristalli di tinzenite di Cassagna (a) e di axinite di Monte Pu (b).

Le analogie morfologiche tra i due minerali sono notevoli e pur presentando i cristalli di axinite un maggior numero di forme, lo sviluppo delle forme solitamente presenti nei due minerali è pressochè identico.

Anche le costanti reticolari da noi determinate per i due minerali sono abbastanza vicine:

tinzenite:	$a_c = 7,095$	$b_c = 9,129$	$c_c = 8,878$
axinite:	$a_c = 7,158$	$b_c = 9,180$	$c_c = 8,938$

Le piccole differenze in meno per la tinzenite sarebbero giustificate dai diversi valori dei raggi ionici del Mn (0,91 kX) e del Ca (1,06 kX).

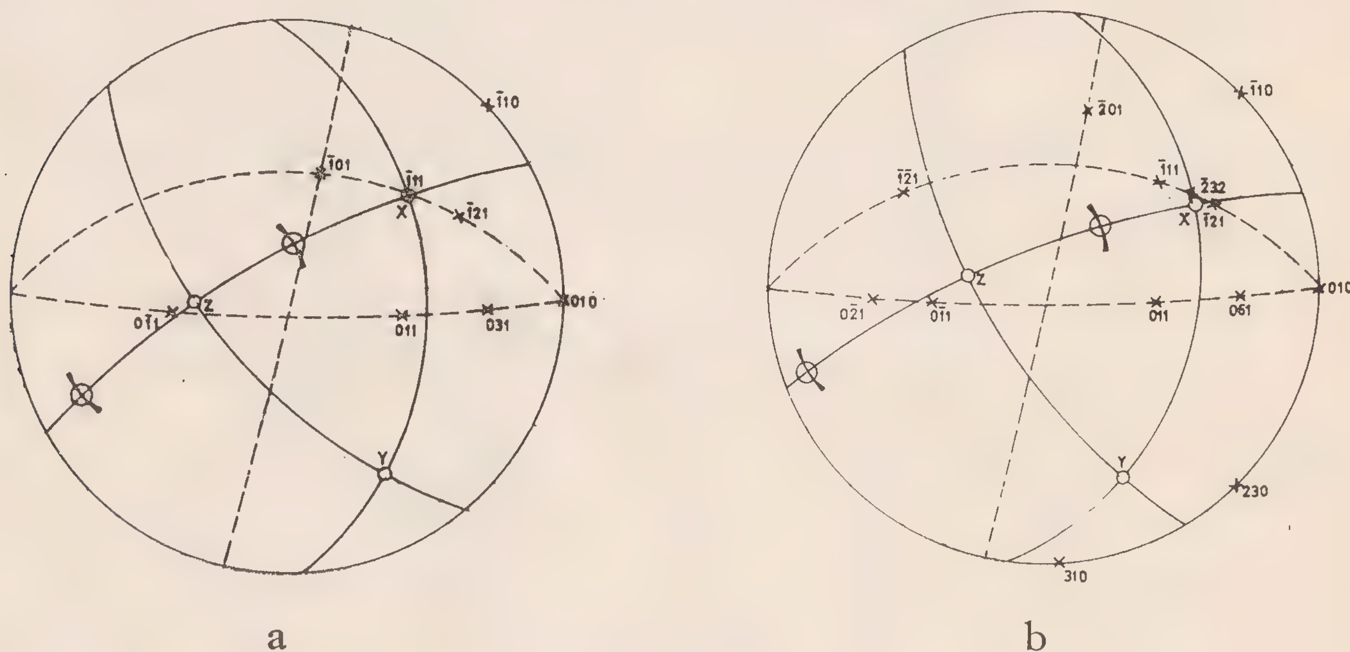


Fig. 4

Passando adesso al confronto fra le caratteristiche ottiche della tinzenite e della axinite si portano in Fig. 4 le proiezioni della orientazione ottica della tinzenite (a) e della axinite (b).

Come si può notare le orientazioni ottiche dei due minerali sono quasi identiche; compare solo un leggero spostamento del piano degli assi ottici e della bisettrice acuta; nella tinzenite sono perfettamente normali alla faccia (111), mentre nella axinite sono quasi normali alla faccia ($\bar{1}$21).

I cristalli sono entrambi otticamente negativi, ma con angolo degli assi ottici notevolmente diverso, essendo:

tinzenite $2\,V_x = 89°34'$ axinite $2\,V_x = 66°14'$

Si deve però notare che il valore dell'angolo degli assi ottici per le axiniti, determinato da vari autori, varia entro limiti abbastanza vasti.

Da notare inoltre che, mentre la orientazione ottica della axinite non varia sensibilmente rispetto a quella data da PEACOCK (1937), la orientazione della tinzenite è notevolmente discordante rispetto a quella che si può dedurre da WALDMANN (1948) dopo aver fatto le necessarie trasformazioni, dato che l'orientazione cristallografica da lui adottata è quella di PARKER (1948).

I valori degli indici di rifrazione e le relative potenze birifrattive vengono ora poste a confronto in Tab. 3.

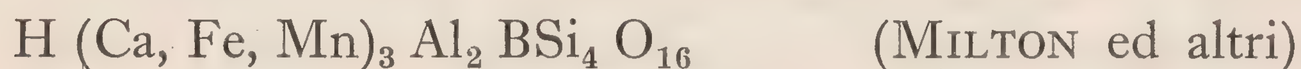
TABELLA 3

Tinzenite		Axinite	
$\alpha = 1{,}690$	$\beta\text{-}\alpha = 0{,}008$	$\alpha = 1{,}688$	$\beta\text{-}\alpha = 0{,}007$
$\beta = 1{,}698$	$\gamma\text{-}\beta = 0{,}008$	$\beta = 1{,}695$	$\gamma\text{-}\beta = 0{,}003$
$\gamma = 1{,}706$	$\gamma\text{-}\alpha = 0{,}016$	$\gamma = 1{,}698$	$\gamma\text{-}\alpha = 0{,}010$

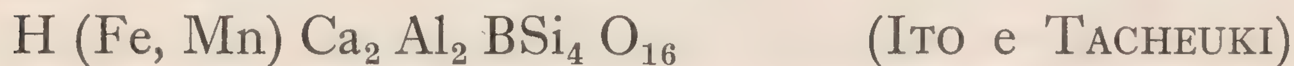
Tali valori rientrano nel quadro di quelli dati per le axiniti e le tinzeniti (WINCHELL 1951). Le piccole differenze tra i relativi indici di rifrazione e potenze birifrattive si pensa siano da attribuire alle diverse proporzioni in cui manganese e calcio sono presenti nei due minerali.

Volendo infine istituire confronti fra la composizione chimica dei due minerali ricorderemo che la formula chimica proposta da MILTON, HILDEBRAND e SHERWOOD (1953) per la axinite è stata dedotta dagli autori in base a considerazioni di carattere chimico, tendenti ad affermare che la tinzenite non è una specie minerale a sè stante, bensì una varietà manganesifera di axinite presentante vicarianza fra un numero maggiore di elementi di quanto non sia indicato nella formula stabilita da ITO e TACHEUKI (1952) in base a ricerche strutturistiche.

Le due formule:



$H\,(Ca, Fe, Mn)_3\,Al_2\,BSi_4\,O_{16}$ (MILTON ed altri)



$H\,(Fe, Mn)\,Ca_2\,Al_2\,BSi_4\,O_{16}$ (ITO e TACHEUKI)

differiscono infatti in quanto nella prima si ammette la vicarianza tra Ca-Fe-Mn e nella seconda invece tale vicarianza viene limitata a Fe-Mn.

È ben noto come la vicarianza tra calcio e manganese non sia sempre verificabile; infatti, mentre non si verifica assolutamente nel caso dei feldspati e feldspatoidi (RANKAMA 1949), viene invece ammessa ad esempio per le apatiti.

Le analisi chimiche della tinzenite ed axinite liguri riportate in Tab. 4 sembrano confermare la formula più generale di MILTON, HILDEBRAND e SHERWOOD (1953).

TABELLA 4

Tinzenite				Axinite			
B_2O_3	5,82	B	0,98	B_2O_3	5,90	B	0,97
SiO_2	41,17	Si	4,00	SiO_2	41,65	Si	3,98
TiO_2	tr.	Ti	—	TiO_2	tr.	Ti	—
Al_2O_3	16,99	Al	1,95	Al_2O_3	16,47	Al	1,86
Fe_2O_3	1,21	Fe	0,09	Fe_2O_3	2,19	Fe	0,16
FeO	tr.	Fe	—	FeO	0,45	Fe	0,04
MnO	20,65	Mn	1,70	MnO	10,57	Mn	0,86
MgO	0,14	Mg	0,02	MgO	0,09	Mg	0,01
CaO	12,17	Ca	1,26	CaO	20,57	Ca	2,11
Na_2O	0,53	Na	0,09	Na_2O	0,30	Na	0,05
K_2O	0,18	K	0,02	K_2O	0,18	K	0,02
$H_2O +$	1,28	H	0,83	$H_2O +$	1,54	H	0,98
$H_2O -$	ass.			$H_2O -$	ass.		
	100,14	O	16,00		99,91	O	16,00

Come si vede infatti, mentre i rapporti atomici della axinite ben si accordano sia con la formula proposta da MILTON, HILDEBRAND e SHERWOOD che con quella proposta da ITO e TACHEUKI, quelli della tinzenite, in base al quoziente atomico del calcio sono in perfetto accordo soltanto con la formula proposta dai primi.

Le analogie cristallografiche, röntgenografiche, ottiche e chimiche che ci pare siano state messe in buona evidenza da questo studio, convalidano l'ipotesi che la tinzenite debba essere considerata una varietà manganesifera di axinite.

CENNI SULLA PROBABILE GENESI DELLA TINZENITE ED AXINITE LIGURI

Prima di avanzare qualche ipotesi sulla probabile genesi della tinzenite ed axinite trovate rispettivamente a Cassagna e a monte Pu, ci pare non si possa trascurare di accennare, se pure brevemente, ai giacimenti manganesiferi strettamente associati ai diaspri (pure essi riccamente manganesiferi) in cui sono stati segnalati i nostri cristalli di tinzenite e di axinite.

La mineralizzazione di detti giacimenti si trova infatti racchiusa nei diaspri in un solo livello od anche in due o tre livelli distinti, nel caso che la massa del diaspro raggiunga una potenza di quattro o cin-

quecento metri. Tale mineralizzazione è costituita essenzialmente da braunite in ganga quarzosa in forma di lenti che possono raggiungere anche i dieci metri di potenza e diverse centinaia di metri nel senso della stratificazione.

Detti giacimenti manganesiferi dell'entroterra chiavarese sono stati descritti da Burckhardt e Falini (1956) in uno studio concernente tutte le zone manganesifere italiane. Essi sono descritti dagli autori come « giacimenti connessi a sedimentazione geosinclinale, associati a ftaniti o diaspri, argille, calcari, comprendenti rocce verdi (queste ultime in parte corrispondenti ad effusioni sottomarine della fase geosinclinale) » e vengono da essi collocati nel gruppo dei « giacimenti sostanzialmente singenetici, marini, (sedimentari in s.s.) ».

Sull'origine dei diaspri si è discusso a lungo. I diaspri a volte sono ricchi in fossili, ma molto spesso ne sono del tutto privi, forse a causa dei processi diagenetici cui sono stati sottoposti. Galli (1964) ritiene che: « le fonti di silice potrebbero essere individuate nelle manifestazioni effusive sottomarine, silice che per floculazione si è deposta sotto forma di gel insieme ai radiolari stessi, la cui proliferazione era stata favorita dall'ambiente marino ricco in silice ».

In base ai dati della letteratura (Deer, Howie e Zussman, 1962) si può vedere che la tinzenite e la axinite vengono considerati minerali metasomatici e metamorfici di contatto. Tali minerali sono segnalati sia in sedimenti calcarei alterati o metamorfosati da venute acide granitiche contenenti boro, sia in vene in rocce basiche quali diabasi e basalti, ma vi è pure chi ritiene (Serdyuchenko, 1956), come viene riferito da Deer, Howie e Zussman (1962), che tali minerali possano essere dovuti a ricristallizzazione, in seguito a metamorfismo, di sedimenti primari contenenti boro.

Da quanto detto risulta perciò evidente come la genesi dei minerali boriferi in questione sia, nel primo caso, attribuita a venute pneumatolitiche contenenti boro, mentre nel secondo caso il boro venga considerato già presente nei materiali sedimentari.

Considerando il ciclo geochimico del boro si può constatare come tale elemento sia uno dei principali costituenti volatili dei magmi che difficilmente entra a far parte del reticolo cristallino dei minerali formatisi nella fase magmatica, come pure eccezionale deve considerarsi il caso di formazione di minerali boriferi in ambiente pegmatitico. Sembrerebbe infatti che solo la tormalina si noti fra i minerali boriferi co-

munemente presente nelle pegmatiti. Il boro viene quindi a riversarsi nella atmosfera e nella idrosfera attraverso emanazioni gassose.

Particolarmente ricche in boro risultano perciò le acque marine dove esso può precipitare sotto forma di borati di calcio e magnesio. Percentuali abbastanza elevate di boro sono pure contenute nei fanghi a radiolari dove si possono trovare anche 500 p.p.m. di B_2O_3 (GOLDSCHMIDT 1954) ed ancora nei noduli di manganese il contenuto in boro può raggiungere i 155 g/ton. (RANKAMA e SAHAMA 1955).

Ci pare sia stato opportuno questo accenno ad alcune particolarità del ciclo biochimico del boro, date le condizioni di giacitura dei minerali boriferi da noi presi in esame in questo studio.

I cristalli di tinzenite e di axinite infatti, come già è stato detto, si trovano in vene nei diaspri in cui sono sempre inglobati i giacimenti sedimentari manganesiferi. Essendo poi i diaspri associati alle ofioliti magmatiche era lecito chiedersi, trovandoci in presenza sia di fenomeni effusivi sottomarini della fase preorogenetica, sia di sedimentazione geosinclinale, a quale dei due fenomeni potesse essere strettamente connessa la formazione dei cristalli di tinzenite e di axinite. Si poteva cioè pensare che venute pneumatolitiche borifere connesse alle rocce ofiolitiche potessero aver interessato le masse di diaspro manganesifero dando origine alla mineralizzazione, come pure si poteva considerare l'ipotesi che le masse sedimentarie silicee riccamente manganesifere contenessero già boro.

Al fine di stabilire, con qualche attendibilità, quale delle due ipotesi fosse la più probabile, si è eseguita una analisi spettrografica (*) di campioni di diaspro per la ricerca del boro. Si sono analizzati sia noduli di diaspro ricchi in radiolari, sia diaspri privi di radiolari ed assolutamente mancanti delle venette tinzenitiche o axinitiche, sia infine, diaspri ad immediato contatto con le predette venette.

L'esame spettrografico ha messo in evidenza che, se pure in diverse concentrazioni, il boro è presente in ciascuno dei campioni esaminati, raggiungendo i massimi tenori nei campioni al contatto con le vene di axinite e tinzenite.

In considerazione di quanto sopra esposto ci pare pertanto meno probabile una origine pneumatolitica dei nostri minerali boriferi, anche in considerazione della quasi totale mancanza di manifestazioni di questo tipo nelle masse ofiolitiche liguri.

(*) L'analisi spettrografica è stata eseguita con uno spettrografo a reticolo, impiegando elettrodi di rame.

Più probabile ci pare invece l'ipotesi che la genesi dei cristalli di tinzenite ed axinite sia da attribuirsi ai processi diagenetici cui, come è ben noto, i diaspri della formazione ofiolitica ligure sono stati interessati. La mobilizzazione e migrazione di materia che possono accompagnare tali processi diagenetici e da cui ha origine la cristallizzazione di nuovi minerali, potrebbero aver causato, nel caso da noi considerato, una mobilizzazione di elementi ed in particolare del boro, dato il suo piccolo raggio ionico, da cui possono aver avuto origine i nostri minerali boriferi: tinzenite ed axinite.

BIBLIOGRAFIA

BURCKHARDT C.E. e FALINI F. - 1956 - Memoria sui giacimenti italiani di manganese. XX Congr. Geol. Internazionale. Simposio del manganese, pag. 221.

DEER W.A., HOWIE R.A. e ZUSSMAN J. - 1962 - Rock-forming minerals. Longmans, vol. 1.

FOSHAG W.F. - 1925 - New minerals: doubtful species. - *Am. Min.*, vol. 10, pag. 108.

GALLI M. - 1964 - Le ofioliti dell'Appennino Ligure. *Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova*, vol. 74, pag. 233.

GILLILAND J.L. - 1951 - Applications of flame photometry for the analysis of alkalies in silicates, waters, and metals. Symposium on flame photometry. American Society for testing materials, pag. 33.

GOLDSCHMIDT V.M. - 1954 - Geochemistry. Oxford University Press, Amen House, London E.C. 4.

HILLEBRAND W.F. e LUNDELL G.E.F. - 1929 - Applied inorganic analysis. J. Wiley and Sons, New York.

ITO T. e TAKEUCHI Y. - 1952 - The crystal structure of axinite. *Acta Cryst.*, vol. 5, pag. 202.

JAKOB J. - 1923 - Vier Mangansilikate aus dem Val d'Err (Kt. Graubünden). *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, Bd 3, Heft 3-4, pag. 225.

— — 1926 - Die Tinzenit Varietaten aus den Val d'Err. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, Bd. 6, Heft 1, pag. 200.

— — 1933 - Die Manganerzlagerstätten zwischen Val d'Err und Roffna (Oberhalbstein), ihre Begleitminerale und ihre Genesis. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, vol. 13, pag. 17.

MILTON C., HILDEBRAND F.A. e SHERWOOD A.M. - 1953 - The identity of tinzenite with manganoan axinite. *Am. Min.*, vol. 38, pag. 1148.

NEUMANN F.E. - 1825 - *Pogg. Ann.*, vol. 4, pag. 63.

PARKER R.L. - 1948 - Zur Krystallographie von Tinzenit. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, vol. 28, pag. 475.

PEACOCK M.A. - 1937 - On the crystallography of axinite and the normal setting of triclinic crystals. *Am. Min.*, vol. 22, pag. 588.

PELLOUX A. - 1919 - Appunti di mineralogia ligure. - *Memorie della Società Lunigianese «Giovanni Capellini»*, vol. 1, n. 1.

— — 1934 - Tinzenite e parsettensite della miniera di Cassagna (Liguria). *Boll. Soc. Geol. Ital.*, vol. 53, pag. 235.

PENCO A.M. - 1964 - Ricerche cristallografiche, ottiche e chimiche sulla axinite di monte Pu (Liguria). *Doriana*, Suppl. *Ann. Mus. Civ. St. Nat. Genova*, vol. IV, n. 152.

RANKAMA K. e SAHAMA TH. G. - 1955 - Geochemistry - University of Chicago Press.

SANERO E. - 1936 - Ricerche chimiche sulla tinzenite e parsettensite della miniera di Cassagna (Liguria). *Per. Min.*, vol. 7, n. 1, pag. 1.

SERDYUCHENKO D.P. - 1956 - The minerals of boron and titanium in certain sedimentary-metamorphic rocks. *Trans. Geol. Inst. Acad. Sci. USSR*, n. 5, pag. 53 (M.A. 13-344).

TREADWELL F.P. - 1924 - Chimica analitica. Milano.

WALDMANN H. - 1948 - Ueber die Kristalloptik von Tinzenit. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, vol. 28, pag. 493.

WINCHELL A.N. - 1956 - Elements of optical mineralogy, parte II. Descriptions of minerals, pag. 505. Chapman and Hall, London.

RIASSUNTO

Viene fatto uno studio cristallografico, ottico e chimico della tinzenite di Cassagna (Liguria) allo scopo di stabilire le relazioni esistenti tra questo minerale ed una axinite segnalata precedentemente in una località vicina (monte Pu). Si riscontrano analogie cristallografiche, ottiche e chimiche tra i due minerali tali da far ritenere la tinzenite una varietà manganesifera di axinite. Si conclude accennando alla loro probabile genesi.

SUMMARY

A crystallographic, optical and chemical study is made of the tinzenite from Cassagna (Liguria), with the aim of establishing the relationships existing between this mineral and an axinite previously signaled in a nearby locality (monte Pu). Crystallographic, optical and chemical analogies have been found between the two minerals so that tinzenite can be identified with a manganesiferous variety of axinite. The probable genesis of the minerals are finally briefly discussed.
